K. Takemura
10/8/03
Q77795
1 of 1

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application: ２００２年１０月１１日

出願番号
Application Number: 特願２００２－２９８４９０

[ST. 10/C]: [ＪＰ２００２－２９８４９０]

出願人
Applicant(s): 住友化学工業株式会社

２００３年 ７月３０日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office 今井康夫

出証番号 出証特２００３－３０６０５３６

【書類名】　特許願
【整理番号】　P154931
【提出日】　平成14年10月11日
【あて先】　特許庁長官　殿
【国際特許分類】　C08K　3/00
【発明者】
　【住所又は居所】　新居浜市惣開町５番１号　住友化学工業株式会社内
　【氏名】　竹村　一樹
【特許出願人】
　【識別番号】　000002093
　【氏名又は名称】　住友化学工業株式会社
【代理人】
　【識別番号】　100093285
　【弁理士】
　【氏名又は名称】　久保山　隆
　【電話番号】　06-6220-3405
【選任した代理人】
　【識別番号】　100113000
　【弁理士】
　【氏名又は名称】　中山　亨
　【電話番号】　06-6220-3405
【選任した代理人】
　【識別番号】　100119471
　【弁理士】
　【氏名又は名称】　榎本　雅之
　【電話番号】　06-6220-3405
【手数料の表示】
　【予納台帳番号】　010238
　【納付金額】　21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】　明細書　1

【物件名】　要約書　1

【包括委任状番号】　0212949

【プルーフの要否】　要

【書類名】　明細書

【発明の名称】　難燃性熱可塑性高分子化合物組成物

【特許請求の範囲】

【請求項１】

熱可塑性高分子化合物に、以下の複合水酸化物およびホウ酸塩が配合されてなることを特徴とする難燃性熱可塑性高分子化合物組成物。

複合水酸化物：マグネシウム、アルミニウムおよびカルシウムから選ばれる一以上の金属元素と、マンガン、ニッケルおよび亜鉛から選ばれる少なくとも一の遷移金属元素とを含む複合水酸化物

【請求項２】

熱可塑性高分子化合物がポリオレフィンである請求項１に記載の難燃性熱可塑性高分子化合物組成物。

【請求項３】

ホウ素塩がアルカリ金属ホウ酸塩またはホウ酸亜鉛である請求項１または請求項２に記載の難燃性熱可塑性高分子化合物組成物。

【請求項４】

複合水酸化物における遷移金属元素の含有量は質量分率で０．２％以上２０％以下であり、複合水酸化物の配合量が熱可塑性高分子化合物１００質量部あたり５質量部以上２５０質量部以下であり、ホウ酸塩の配合量が熱可塑性高分子化合物１００質量部あたり１質量部以上３０質量部以下である請求項１～請求項３のいずれかに記載の難燃性樹脂組成物。

【請求項５】

熱可塑性高分子化合物を以下の複合水酸化物およびホウ酸塩と溶融混練する請求項１に記載の熱可塑性高分子化合物組成物の製造方法。

複合水酸化物：マグネシウム、アルミニウムおよびカルシウムから選ばれる一以上の金属元素と、マンガン、ニッケルおよび亜鉛から選ばれる少なくとも一の遷移金属元素とを含む複合水酸化物

【発明の詳細な説明】

【０００１】

【発明の属する技術分野】

本発明は難燃性熱可塑性高分子化合物組成物に関する。

【０００２】

【従来の技術】

熱可塑性高分子化合物に難燃剤が配合された難燃性熱可塑性高分子化合物組成物は広く用いられており、難燃剤としてマグネシウム単独、アルミニウム単独またはカルシウム単独の水酸化物を配合したものが広く知られている（特許文献１、特許文献２、特許文献３）。かかる難燃性樹脂組成物の難燃性をより向上したものとして、上記水酸化物に代えて、以下の複合水酸化物を配合したものも提案されている（特許文献４、特許文献５）。

【０００３】

複合水酸化物：マグネシウム、アルミニウムおよびカルシウムから選ばれる一以上の金属元素と、マンガン、ニッケルおよび亜鉛から選ばれる少なくとも一の遷移金属元素とを含む複合水酸化物

【０００４】

しかし、かかる複合水酸化物が配合された従来の難燃性熱可塑性高分子化合物組成物では、炎を伴う燃焼の継続時間は短くなるものの、炎を伴わない無炎燃焼時間が長くなるという問題があった。

【０００５】

【特許文献１】　特開昭５２－０２９８３９号公報

【特許文献２】　特開昭５２－１２１０５８号公報

【特許文献３】　特開平１１－１８１３０５号公報

【特許文献４】　特開平０７－２８６１０１号公報

【特許文献５】　特開平０６－０４１４４１号公報

【０００６】

【発明が解決しようとする課題】

そこで本発明者は、上記の複合水酸化物を配合しても、無炎燃焼時間の短い難燃性熱可塑性高分子化合物組成物を開発するべく鋭意検討した結果、更にホウ酸塩を配合することで、無炎燃焼時間を短くできることを見出し、本発明に至った。

【０００７】

【課題を解決するための手段】

すなわち本発明は、熱可塑性高分子化合物に、上記の複合水酸化物およびホウ酸塩が配合されてなることを特徴とする難燃性熱可塑性高分子化合物組成物を提供するものである。

【０００８】

【発明の実施の形態】

本発明の難燃性熱可塑性高分子化合物組成物に適用される難燃性熱可塑性高分子化合物としては、例えばポリプロピレン、ポリエチレン、エチレン－プロピレン共重合体、エチレン－１－ブテン共重合体、エチレン－プロピレン－共役ジエン共重合体、エチレン－アクリル酸エチル共重合体、エチレン－メタクリル酸グリシジル共重合体、エチレン－酢酸ビニル－メタクリル酸グリシジル共重合体、エチレン－プロピレン－無水マレイン酸共重合体などのポリオレフィン、ポリスチレン、スチレン－アクリロニトリル共重合体、アクリロニトリル－ブタジエン－スチレン共重合体（ＡＢＳ）などのスチレン樹脂、ポリエチレンテレフタレートなどのポリエステル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリアミド樹脂、ポリフェニレンオキシド樹脂、変性ポリフェニレンオキシド樹脂、ポリフェニレンスルフィド樹脂、ポリオキシメチレン樹脂、ポリエステルポリエーテルエラストマー、ポリエステルポリエステルエラストマーなどのエラストマーなどが挙げられ、ポリオレフィンが好ましく用いられる。

【０００９】

本発明の難燃性熱可塑性高分子化合物組成物は、かかる熱可塑性高分子化合物に上記の複合水酸化物が配合されている。かかる複合水酸化物は、マグネシウム、アルミニウム、カルシウムから選ばれる一以上の金属元素のうちで、いずれかを単独で含有していてもよい。また２種以上を組み合わせて含有していてもよく、マグネシウムとアルミニウムとを含有していてもよいし、マグネシウムとカルシウムとを含有していてもよいし、アルミニウムとカルシウムとを含有していてもよいし、マグネシウムとアルミニウムとカルシウムとを含有していてもよい。

【００１０】

また、この複合水酸化物は、マンガン、ニッケルおよび亜鉛から選ばれる少なくとも一の遷移金属を含有している。かかる遷移金属のうちで、マンガンを単独で含有していてもよいし、ニッケルを単独で含有していてもよいし、亜鉛を単独で含有していてもよい。また、マンガンおよびニッケルを含有していてもよいし、マンガンおよび亜鉛を含有していてもよいし、ニッケルおよび亜鉛を含有していてもよいし、マンガン、ニッケルおよび亜鉛を含有していてもよい。

【００１１】

かかる複合水酸化物は、マグネシウム、アルミニウム、カルシウムから選ばれる一以上の金属元素を金属元素の主成分として含むものであり、複合水酸化物における遷移金属元素の含有量は質量分率で通常０．２％以上２０％以下であり、好ましくは０．５％以上５％以下程度である。遷移金属元素の含有量が０．２％未満であったり、２０％を超えると、難燃性が向上し難い傾向にある。

【００１２】

かかる複合水酸化物は、例えばマグネシウム、アルミニウムおよびカルシウムから選ばれる一以上の金属元素の水酸化物と、上記の遷移金属元素の水酸化物とが、いわゆる固溶体となっているものであってもよいし、マグネシウム、アルミニウムおよびカルシウムから選ばれる一以上の金属元素の水酸化物の結晶と上記の遷移金属元素の水酸化物の結晶とを含んでいてもよい。

【００１３】

かかる複合水酸化物は、例えばマグネシウム、アルミニウムおよびカルシウムから選ばれる一以上の金属元素の水溶性の塩と上記遷移金属の水溶性の塩との水溶液に塩基を加える方法で製造することができる（特許文献４、特許文献５）。

【００１４】

マグネシウム、アルミニウムおよびカルシウムから選ばれる一以上の金属元素の水溶性の塩としては、例えば塩化物塩、臭素化物塩などのハロゲン化物塩などが挙げられ、具体的には塩化マグネシウム、塩化アルミニウム、塩化カルシウム、臭素化マグネシウム、臭素化アルミニウム、臭素化カルシウムなどが例示される。

【００１５】

上記遷移金属の水溶性の塩としては、例えば塩化物塩、臭素化物塩などのハロゲン化物塩、硝酸塩などが挙げられ、具体的には塩化マンガン、塩化ニッケル、塩化亜鉛、臭素化マンガン、臭素化ニッケル、臭素化亜鉛、硝酸マンガン、硝酸ニッケル、硝酸亜鉛などが例示される。

【００１６】

かかる水溶液における、マグネシウム、アルミニウムおよびカルシウムから選ばれる一以上の金属元素の水溶性の塩の濃度は、水溶液１ｋｇ当たりに含まれる塩の物質量で示されるモル濃度で通常０．０１モル／ｋｇ以上５モル／ｋｇ以下、好ましくは０．１モル／ｋｇ以上１モル／ｋｇ以下程度である。また、遷移金属の水溶性の塩の濃度は、水溶液１ｋｇ当たりに含まれる塩の物質量で示されるモル濃度で通常０．０１モル／ｋｇ以上５モル／ｋｇ以下、好ましくは０．１モル／ｋｇ以上１モル／ｋｇ以下程度である。

【００１７】

かかる水溶液は通常、酸性または中性であるが、塩基を加えることで、この水溶液が塩基性となり、マグネシウム、アルミニウムおよびカルシウムから選ばれる一以上の金属元素と上記遷移金属元素との大部分が複合水酸化物となって、析出する。

【００１８】

塩基としては、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどのアルカリ金属水酸化物、アルミン酸ナトリウム、アルミン酸カリウムなどのアルミン酸アルカリ金属塩、アンモニアなどの強塩基を用いることができる。塩基を加える際の温度は通常０℃以上１００℃以下程度である。塩基を加えた後、通常は同温度範囲で１～３時間程度保温することが好ましい。

【００１９】

塩基を加えた後の混合物から通常の操作、例えば濾過操作によって、目的の複合水酸化物を得ることができる。

【００２０】

また、マグネシウム、アルミニウムおよびカルシウムから選ばれる一以上の金属元素としてマグネシウムまたはカルシウムをそれぞれ単独で用いる場合や、マグ

ネシウムとカルシウムとだけを組み合わせて用いる場合には、水酸化マグネシウム粒子および／または水酸化カルシウム粒子と純水との混合物に遷移金属の水溶性の塩の水溶液を加えて、遷移金属の水酸化物を析出させて製造してもよい。水酸化マグネシウムや水酸化カルシウムは塩基性であるので、これらの粒子と純水との混合物に遷移金属の水溶液を加えることで、塩基を加えることなく、遷移金属の水酸化物を析出させることができる。ここで水酸化マグネシウム粒子とは、水酸化マグネシウム単独からなる粒子であり、かかる水酸化マグネシウム粒子の存在下に遷移金属の水酸化物を析出させることで、マグネシウムと上記遷移金属とを含有する水酸化物を得ることができる。また、水酸化カルシウム粒子とは、水酸化カルシウム単独からなる粒子であり、、かかる水酸化カルシウム粒子の存在下に遷移金属の水酸化物を析出させることで、カルシウムと上記遷移金属とを含有する水酸化物を得ることができる。

【００２１】

水酸化マグネシウム粒子や水酸化カルシウム粒子としては、市販されているものを用いることができ、例えば水酸化マグネシウム粒子としては、協和化学工業(株)から「キスマ５」などとして市販されているものや、マーチンスベルク(株)から「Ｈ－５」、「Ｈ－１０」などとして市販されているものをそのまま用いることができる。水酸化カルシウム粒子としては、吉澤石灰工業(株)から「カルミュー」として、鈴木工業(株)から「カルテック」として、河合石灰工業(株)から「ファインカルク」としてそれぞれ市販されているものをそのまま用いることができる。

【００２２】

遷移金属の水溶性の塩としては、上記したと同様のものを用いることができる。かかる塩の水溶液における塩の濃度は、上記したと同様である。

【００２３】

かかる複合水酸化物は通常粒状で配合される。複合水酸化物の中心粒子径は通常０．１μｍ以上１５μｍ以下、好ましくは０．５μｍ以上１０μｍ以下である。０．１μｍ未満では、取扱いが困難となる傾向にあり、また１５μｍを超えると、熱可塑性高分子化合物に均一に分散し難くなる傾向にあり、粒子径が４５μｍ

を超える粒子の割合が質量分率で０．１％以下、さらには４５μｍを超える粒子を実質的に含まないことが好ましい。かかる粒子径の複合水酸化物を得るには、例えば上記の製造方法で得られた複合水酸化物の粒子径が大きい場合には、粉砕して粒子径を上記範囲としてすればよい。また、上記製造方法おいて、塩基を加えた後の保温時間を長くすることで、粒子径を大きくすることもできる。さらに水酸化マグネシウム粒子を用いる場合には、用いる水酸化マグネシウム粒子として、上記粒子径のものを用いてもよい。さらには粒子径が上記範囲となるように分級してもよい。

【００２４】

本発明の熱可塑性高分子化合物組成物における複合水酸化物の配合量は、熱可塑性高分子化合物１００質量部あたり通常５質量部以上２５０質量部以下、好ましくは５０質量部以上１５０質量部以下程度である。配合量が５質量部未満であると、十分な難燃性を示さなくなる傾向にあり、２５０質量部を超えると、配合量に見合う効果が得られず経済的に不利であり、また熱可塑性高分子化合物組成物に配合することが困難となったり、熱可塑性高分子化合物組成物の機械的強度が低下する傾向にある。

【００２５】

本発明の難燃性熱可塑性高分子化合物組成物は、更にホウ酸塩が配合されている。ホウ酸塩としては、例えばホウ酸ナトリウム、ホウ酸カリウムなどのアルカリ金属ホウ酸塩、ホウ酸亜鉛などが挙げられる。ホウ酸塩は通常、粒子径０．１μｍ以上２５０μｍ以下のもの、好ましくは、粒子径０．５μｍ以上１０μｍ以下のものが用いられる。ホウ酸塩の配合量は、熱可塑性高分子化合物１００質量部あたり１質量部以上３０質量部以下、好ましくは５質量部以上１５質量部以下程度である。配合量が１質量部未満であると、無炎燃焼時間が十分に短くならない傾向に有り、また３０質量部を超えても無炎燃焼時間を短くする効果が向上しないために経済的に不利である。

【００２６】

かかる本発明の難燃性熱可塑性高分子化合物組成物は、例えば熱可塑性高分子化合物を上記複合水酸化物およびホウ酸塩と溶融混練する方法によって製造するこ

とができる。熱可塑性高分子化合物を溶融混練するには、熱可塑性高分子化合物を溶融温度以上２５０℃以下の温度に加熱し、攪拌すればよい。攪拌するには、通常の溶融混練機を用いればよい。製造にあたっては、上記複合水酸化物およびホウ酸塩を溶融温度未満の温度の熱可塑性高分子化合物と予め混合してから、熱可塑性高分子化合物を溶融温度以上の温度に加熱して溶融混練してもよいし、熱可塑性高分子化合物を溶融温度以上の温度に加熱して溶融混練しながら、上記複合水酸化物およびホウ酸塩を添加し、さらに溶融混練してもよい。

【００２７】

【発明の効果】

本発明の難燃性熱可塑性高分子化合物組成物は、難燃性であり、炎を伴わない無炎燃焼時間が短い。

【００２８】

【実施例】

以下、実施例によって本発明をより詳細に説明するが、本発明はかかる実施例によって限定されるものではない。

【００２９】

参考例１

水酸化マグネシウム粒子〔協和化学工業(株)製、「キスマ５」、レーザー回折法により測定した中心粒子径は０．６μｍ〕１００ｇと純水２００ｇとの混合物に、塩化マンガン（II）水溶液〔濃度は０．２モル／ｋｇ〕１９２ｇを加え、７０℃に加熱し、同温度で１時間保温した。その後、冷却し、固形物を濾取し、水洗し、１２０℃で３時間乾燥して、マグネシウムとマンガンとの複合水酸化物を得た。この複合水酸化物の中心粒子径は０．６μｍであり、４５μｍを超える粒子は皆無（０．０％）であった。この複合水酸化物のマンガン元素の含有量を誘導結合プラズマ発光分析法にて定量したところ、質量分率で１．５％であった。

【００３０】

実施例１

参考例１で得た複合水酸化物１１０質量部およびホウ酸ナトリウム１０質量部をポリプロピレン〔住友化学工業(株)製、「ＡＹ－１６１Ｃ」〕と混合し、１８０

℃で１０分間溶融混練して、難燃性熱可塑性高分子化合物組成物を得た。この難燃性熱可塑性高分子化合物組成物を１８０℃でプレス成形して、長さ５インチ（約１３０ｍｍ）、幅１／５インチ（約１．２５ｍｍ）、厚み１／８インチ（０．３２ｍｍ）の試験片を作成した。この試験片を用いてＵＬ－９４規格に従って燃焼性試験を行ったところ、炎を伴う燃焼時間は３秒であり、その後の炎を伴わない無炎燃焼時間は３０秒以下であった。

【００３１】

比較例１

参考例１で得た混合物１２０質量部をポリプロピレン〔住友化学工業(株)製、「ＡＹ－１６１Ｃ」〕と混合し、１８０℃で１０分間溶融混練して、難燃性熱可塑性高分子化合物組成物を得た。実施例１で得た難燃性熱可塑性高分子化合物組成物に代えてこの難燃性熱可塑性高分子化合物組成物を用いる以外は実施例１と同様に操作して試験片を作成し、実施例１と同様にして難燃性試験を行ったところ、炎を伴う燃焼時間は３２秒であり、その後の無炎燃焼時間は３分以上であった。

【書類名】　要約書

【要約】

【課題】　以下の複合水酸化物が配合されていて、無炎燃焼時間の短い難燃性熱可塑性高分子化合物組成物を提供する。

複合水酸化物：マグネシウム、アルミニウムおよびカルシウムから選ばれる一以上の金属元素と、マンガン、ニッケルおよび亜鉛から選ばれる少なくとも一の遷移金属元素とを含む複合水酸化物

【解決手段】　本発明の難燃性熱可塑性高分子化合物組成物は、熱可塑性高分子化合物に、上記の複合水酸化物およびホウ酸塩が配合されている。例えば熱可塑性高分子化合物はポリオレフィンである。複合水酸化物における遷移金属元素の含有量は質量分率で０．２～２０％、複合水酸化物の配合量は熱可塑性高分子化合物１００質量部あたり５～２５０質量部、ホウ酸塩の配合量は熱可塑性高分子化合物１００質量部あたり１～３０質量部である。

【選択図】　なし

特願２００２－２９８４９０

出　願　人　履　歴　情　報

識別番号　　［０００００２０９３］

１．変更年月日　　１９９０年　８月２８日
［変更理由］　　新規登録
住　所　　大阪府大阪市中央区北浜４丁目５番３３号
氏　名　　住友化学工業株式会社